

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. August 2001 (09.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/56784 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B32B 27/30,  
27/20, C08J 7/04, A47K 3/02

MOLNAR, Gerald [AT/AT]; Todescogasse 5, A-2440  
Gramatneusiedl (AT). SCHWENNINGER, Robert  
[AT/AT]; Ed. Bauernfeldg. 16/5/17, A-2232 Deutsch  
Wagram (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00487

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Januar 2001 (17.01.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 04 449.2 3. Februar 2000 (03.02.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US*): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee,  
64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHÖLA, Eg-  
bert [DE/AT]; Hyrtlgasse 4, A-7052 Müllendorf (AT).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SELF-REINFORCED, THERMOPLASTICALLY MOLDABLE POLY(METH)ACRYLATE PANEL, METHOD FOR  
THE PRODUCTION THEREOF AND SANITARY ARTICLE PRODUCED WITH SAID PANEL

(54) Bezeichnung: SELBSTVERSTÄRKTE, THERMOPLASTISCH FORMBARE PLATTE AUS POLY(METH)ACRYLAT,  
VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE AUS DER PLATTE HERGESTELLTER SANITÄRARTIKEL

(57) Abstract: The invention concerns self-reinforced, thermoplastically moldable poly(meth)acrylate panels. Said panels have at least two layers which differ in terms of the content of their filling materials, whereby the filling material content indicates the weight percentage of the reinforcing filling material in the overall weight of the corresponding layer (w/w) %. The ratio of elongation at tear of the layer with the highest filling material content in comparison with the elongation at tear of the layer with the lowest filling material content is less than 1.5, advantageously between 0.8 and 0.1, whereby elongation at tear for the corresponding layer has been determined in accordance with DIN EN ISO 527-2. The poly(meth)acrylate panels according to the invention are used as semi-finished products, especially for the production of sanitary articles such as bath tubs, shower bowls and wash basins, preferably using a deep drawing process. The deep-drawn sanitary articles produced with said panels meet all requirements in accordance with relevant standards for sanitary articles, particularly DIN EN 198, DIN ISO 178 and 179 as well as DIN ISO 4624 and no additional reinforcement layers have to be sprayed or otherwise applied after molding.

(57) Zusammenfassung: Offenbart werden selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platte aus Poly(meth)acrylat. Die Platten weisen mindestens zwei Schichten auf, die sich in ihrem Füllstoffgehalt unterscheiden, wobei der Füllstoffgehalt den prozentualen Anteil des Gewichts der verstärkend wirkenden Füllstoffe am Gesamtgewicht der jeweiligen Schicht (w/w) % angibt. Das Verhältnis von Reißdehnung der Schicht mit höherem Füllstoffgehalt zu Reißdehnung der Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt ist kleiner als 1,5, zweckmäßig zwischen 0,8 und 0,1, wobei die Reißdehnung für die jeweilige Schicht nach DIN EN ISO 527-2 bestimmt wird. Die erfindungsgemäßen Poly(meth)acrylatplatten dienen als Halbzeug insbesondere zur Herstellung von Sanitärartikeln, wie beispielsweise Badewannen, Duschtassen und Waschbecken, vorzugsweise im Tiefziehverfahren. Ohne daß nach der Formung weitere Verstärkungsschichten nachträglich aufgespritzt oder anders aufgebracht oder aufgetragen werden müssten, genügen aus den Platten tiefgezogene Sanitärartikel allen Anforderungen der einschlägigen Normen für Sanitärartikel, nämlich insbesondere DIN EN 198, DIN ISO 178 und 179 sowie DIN ISO 4624.

WO 01/56784 A1



**(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten  
Fassung:** 28. Februar 2002

**(15) Informationen zur Berichtigung:**  
siehe PCT Gazette Nr. 09/2002 vom 28. Februar 2002,  
Section II

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

**Selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platte aus  
Poly(meth)acrylat, Verfahren zu deren Herstellung sowie aus  
der Platte hergestellter Sanitärartikel**

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastisch  
5 formbare, selbstverstärkte Platten aus Poly(meth)acrylat,  
Verfahren zur Herstellung solcher Poly(meth)acrylatplatten  
sowie Sanitärartikel wie Badewannen, Duschtassen oder  
Waschbecken, die aus diesen Halbzeug-Platten hergestellt  
werden können.

10 Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung  
selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platten aus  
Poly(meth)acrylat, die mindestens zwei Schichten aufweisen,  
die sich in ihrem Füllstoffgehalt unterscheiden, wobei der  
Füllstoffgehalt den prozentualen Anteil des Gewichts der  
15 verstärkend wirkenden Füllstoffe am Gesamtgewicht der  
jeweiligen Schicht angibt.

Diese Polyacrylatplatten dienen insbesondere zur  
Herstellung von Sanitärartikel, wie beispielsweise  
Badewannen, Duschwannen und Spülbecken.

20 Prinzipiell werden Sanitärartikel durch einen mehrstufigen,  
mindestens vierstufigen, Herstellungsprozeß gefertigt.  
Zunächst wird eine Acrylglasplatte hergestellt, die  
anschließend thermogeformt wird. Wegen der unzureichenden  
mechanischen Festigkeit des Formkörpers, muß eine  
25 Verstärkungsschicht aufgebracht werden. Dies erfolgt durch  
Aufsprühen eines Glasfaserstyrolgemisches auf die Rückseite  
des Formkörpers. Dabei wird zur Verstärkung des  
Bodenbereiches häufig eine Holzplatte eingefügt, die  
ebenfalls durch das Aufsprühen von Glasfaser aufweisendem  
30 Harzmaterial fixiert wird.

Nach dem Verstärken werden abstehende Glasfasern an die  
Rückwand gerollt. Nach diesen Arbeitsschritten ist es  
notwendig, den so hergestellten Sanitärartikel zu tempern,

um die Verstärkungsschicht zu polymerisieren.

Nachteilig an diesem Verfahren sind die verschiedenen personalintensiven Arbeitsschritte und die störenden Lösungsmittlemissionen bei der Hinterfütterung allgemein  
5 sowie das Glasfaserhandling, das auch ein großes Gefahrenpotential per se bedeutet. Schließlich ist die Rezyklierbarkeit der Sanitärartikel aufgrund der Verarbeitung unterschiedlicher Kunststoffkomponenten sowie des Materialmix von verstärkenden Stoffen und Kunststoffen  
10 schlecht.

Einen gewissen Fortschritt bei der Vermeidung der angesprochenen Nachteile erreicht man durch die Vorgehensweise gemäß der WO 98/45375 = PCT/EP98/01881. Die Verstärkungsschicht besteht gemäß dieser Druckschrift aus  
15 einem kalt härtenden (Meth)acrylatharz, welches einen Gehalt an 1 bis 75 Gewichtsprozent an Feinfüllstoffen mit einer Partikelgröße von nicht mehr als 100 µm aufweist. Damit gelingt es unter Verzicht auf fasrige Füllstoffe wie Asbest oder Glasfaserhäcksel einen Sanitärartikel  
20 bereitzustellen, welcher vollständig rezyklierbar ist und dennoch die geforderten mechanischen Eigenschaften erfüllt.

Allerdings ist das Aufbringen der Verstärkungsschicht in einem Sprühverfahren nicht ganz unproblematisch, zumindest unter dem Aspekt der Arbeitssicherheit, vor allem durch die  
25 gesundheitliche Gefährdung des Arbeitspersonals.

Die WO 97/46625 = PCT/GB97/01523 (ICI) schlägt vor, die Gefährdung des Arbeits- und Bedienpersonals dadurch zu verringern, daß zur Härtung des aufzusprühenden (Meth)acrylatsystems wässrige Härtersysteme eingesetzt  
30 werden. Hierdurch wird zwar die Beeinträchtigung durch Lösemittel (Ethylmethyleketon, andere Ketone, organische Lösungsmittel und dergleichen) beim Sprühvorgang reduziert, allerdings doch nur geringfügig, da die einzusetzende Härtermenge im Vergleich zur Bindemittelkomponente

vernachlässigbar gering ist. Vielmehr ist das Sprühauftragen selbst ein nicht ganz von Gefahren freier Arbeitsvorgang. So ist beispielsweise die beim Versprühen unvermeidbare feinste Verteilung von vergleichsweise

5 flüchtigen polymerisierbaren Bestandteilen des (Meth)acrylatharzes anzuführen. Die ansich relativ niedrigen MAK-Werten für MMA und andere Monomere werden beim Sprühauftragen sehr viel schneller erreicht als etwa bei anderen Verarbeitungsmethoden. Es wäre insbesondere

10 wünschenswert, auf das nachträgliche Aufsprühen oder Auftragen einer Verstärkungsschicht verzichten zu können.

Angesichts des hierin genannten und diskutierten Standes der Technik war es eine Aufgabe der Erfindung, Platten (plattenförmiges Halbzeug) aus Poly(meth)acrylat

15 bereitzustellen, aus denen (dem) die zuvor näher bezeichneten Sanitärartikel mit einem möglichst geringen Fertigungsaufwand hergestellt werden können.

Zugleich ist die Schaffung vollständig rezyklierbarer (selbst-) verstärkter Platten aus Poly(meth)acrylat

20 („Acrylglasplatten“) die Aufgabe der Erfindung gewesen.

Eine weitere Aufgabe ist darin zu sehen, daß das Verfahren zur Herstellung des Platten-Halbzeugs sowie der Sanitärartikel mit möglichst geringen Emissionen (Lösemittel, flüchtige und gefährliche Stoffe, wie Monomere

25 und ähnliche) verbunden sein sollte.

Des weiteren sollte das Halbzeug mit den zur Zeit technisch üblichen Produktionsverfahren hergestellt und verarbeitet werden können.

Noch eine Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung

30 vollständig rezyklierbarer Formkörper, wie vorzugsweise Duschtassen oder Waschbecken, die insbesondere unter Einsatz der an sich für Acrylglas bekannten Depolymerisationstechnik mittels Metallbädern, vollständig

und möglichst ohne Gefährdung des Bedienpersonals  
rezyklierbar sind.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist darin zu sehen,  
plattenförmiges Halbzeug zur Verfügung zu stellen, aus dem  
5 Sanitärartikel, wie vorzugsweise Badewannen oder  
Duschtassen, hergestellt werden können, die bei möglichst  
hoher Materialersparnis den allgemeinen Anforderungen  
genügen, wie sie im Hinblick auf die Stabilität an eben  
solche Sanitärartikel gestellt werden.

10 Auch soll die Bildung von Rissen im Sanitärartikel, die  
gerade bei Hochleistungsverformungen von  
Poly(meth)acrylatplatten (Halbzeug) eine besondere Gefahr  
darstellt, möglichst zurückgedrängt werden.

Noch eine weitere Aufgabe ist in der Bereitstellung eines  
15 möglichst schlagfesten Halbzeugs in Form einer  
Poly(meth)acrylatplatte zu sehen.

Außerdem sollen sowohl das neue Halbzeug (plattenförmiger  
Körper) als auch der hieraus herstellbare neue  
Sanitärartikel (Formkörper) möglichst einfach zu fertigen  
20 sein.

Weiters soll das Nachbearbeiten per Hand auf ein Mindestmaß  
reduziert werden.

Schließlich spielt auch eine möglichst hohe und einfache  
Automatisierbarkeit des Verfahrens zur Herstellung der  
25 Formkörper aus (selbst-) verstärkten  
Poly(meth)acrylatplatten eine nicht unwesentliche Rolle.

Von besonderem Interesse ist auch die Schaffung eines  
Sanitärartikels aus (selbst-) verstärkten  
Poly(meth)acrylatplatten, welcher hohe und/oder verbesserte  
30 Werte hinsichtlich eines, mehrerer oder aller der  
mechanischen Parameter wie Abreißfestigkeit,  
Biegefestigkeit (gemessen auf der Innenseite (Oberseite))

des Acrylglasformteils), Biegefestigkeit (rückseitig (unterseitig) gemessen), E-Modul, Schlagzähigkeit (gemessen auf der Seite des Acrylglasformteils, innenseitig oder oberseitig), Schlagzähigkeit (rückseitig (entspricht 5 „beschichtungsseitig“ beim Stand der Technik) gemessen) aufweist.

- Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere Aufgaben, die zwar nicht im einzelnen wörtlich genannt wurden, die sich jedoch aus der einleitenden Diskussion des Standes der
- 10 Technik ohne weiteres erschließen oder wie selbstverständlich ableiten lassen, durch eine selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Poly(meth)acrylatplatte mit allen Merkmalen des Anspruches 1.
- 15 Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Polyacrylatplatte sind Gegenstand der auf den unabhängigen Produktanspruch rückbezogenen Ansprüche.

- In verfahrensmäßiger Hinsicht geben die Merkmale des unabhängigen Verfahrensanspruchs eine Lösung des der
- 20 Erfindung im Hinblick auf die Verfahrensaspekte zugrunde liegenden Problems an. Vorteilhafte Verfahrensvarianten werden in den vom unabhängigen Verfahrensanspruch abhängigen Verfahrensansprüchen unter Schutz gestellt.

- Hinsichtlich des Sanitärartikels liefert der entsprechende
- 25 Anspruch die Lösung des der Anmeldung in dieser Hinsicht zugrunde liegenden Problems, wobei vorteilhafte Ausgestaltungen Gegenstand der auf diesen Produktanspruch rückbezogenen Ansprüche ist.

- Dadurch, daß eine Platte aus Poly(meth)acrylat mindestens
- 30 zwei Schichten aufweist, die sich in ihrem Füllstoffgehalt unterscheiden, wobei das Verhältnis von Reißdehnung der Schicht mit höherem Füllstoffgehalt zu Reißdehnung der Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt kleiner als 1,5

ist, gelingt es eine Poly(meth)acrylatplatte zur Verfügung zu stellen, aus der, beispielsweise durch einfache an sich bekannte Warmformverfahren, Sanitärartikel hergestellt werden können, die alle von den Norminstituten und den  
5 industriellen Verarbeitern bezüglich der physikalischen Eigenschaften des Sanitärartikels aufgestellten Forderungen in herausragender Weise erfüllen. Hinzu kommt eine große Zahl weiterer Vorteile.

Hierzu gehören unter anderem:

- 10 ⇒ Vollständige Recyclierbarkeit auf dem Weg der an sich bekannten Depolymerisation unter anderem durch Vermeidung von Polyestern sowie Asbest- oder Glasfasern (Polyesterharzfreiheit, Asbestfreiheit, Glasfaserfreiheit).
- 15 ⇒ Entfallen der Hinterfütterung bei der Fertigung, d.h. des Auftragens einer Verstärkungsschicht nach der Formgebung des Sanitärartikels und dadurch weitergehende Automatisierung des Herstellungsverfahrens.
- 20 ⇒ Mechanische Eigenschaften gemäß DIN EN 198 (Verformbarkeit, Schlagzähigkeit, Steifigkeit) werden in hervorragender Weise eingehalten und über die verlangten Maße hinaus erfüllt.
- ⇒ Mechanische Eigenschaften gemäß DIN ISO 179  
25 (Schlagfestigkeit) werden in hervorragender Weise eingehalten und über die verlangten Maße hinaus erfüllt.
- ⇒ Mechanische Eigenschaften gemäß DIN ISO 178  
30 (Biegefestigkeit) werden in hervorragender Weise eingehalten und über die verlangten Maße hinaus erfüllt.



- ⇒ Mechanische Eigenschaften gemäß DIN ISO 4624 (Haftzugfestigkeit) werden in hervorragender Weise eingehalten und über die verlangten Maße hinaus erfüllt.
- 5 ⇒ Hohe Festigkeit der Formteile bei Beanspruchung und überragende Dauerhaftigkeit der Verbindung zwischen den beiden Schichten der Poly(meth)acrylatplatte.
- ⇒ Es können bei der Herstellung der Poly(meth)acrylatplatte und des Sanitärartikels  
10 kommerziell erhältliche Maschinen und Anlagen verwendet werden, so daß auf den Einsatz von teurerem Spezialwerkzeug weitestgehend verzichtet werden kann.
- ⇒ Durch die Lösungsmittelfreiheit bei der Herstellung des Sanitärartikels aus der Poly(meth)acrylatplatte,  
15 also aus dem Halbzeug, wird die Gefahr des Auftretens von Spannungsrissen minimiert. Lösungsmittelhaltige Systeme, wie sie gegebenenfalls bei der Hinterfütterung von Acrylglasformteilen eingesetzt werden, neigen insbesondere beim Temperaturwechseltest  
20 nach DIN EN 198 zu Spannungsrissen in der fertigen Verstärkungsschicht.
- ⇒ Durch den Einsatz von bestimmten Füllstoffen in der Schicht mit höherem Füllstoffgehalt gelingt es, die mechanischen und physikalischen Eigenschaften eines  
25 erfindungsgemäßen Sanitärartikels stark zu verbessern.

Selbstverstärkte Poly(meth)acrylatplatten oder selbstverstärkte Platten aus Poly(meth)acrylat sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Platten oder Halbzeuge, die mindestens zwei Schichten aufweisen, welche sich in  
30 ihrem Füllstoffgehalt unterscheiden.

Unter Platten sollen flächige Gebilde verstanden werden, die sowohl rund, eckig und halbrund sein können. Der Begriff „selbstverstärkt“ setzt sich aus „Verstärkung“ und „selbst“ zusammen. „Verstärkung“ bezieht sich hierbei auf  
5 die Verbesserung von mechanischen Eigenschaften in bezug auf eine vergleichbare Platte, die jedoch keine Schicht mit einem hohen Füllstoffgehalt aufweist. Sie kann beispielsweise durch den E-Modul gemäß DIN 53 457 bestimmt werden. Hierbei ist jede Zunahme des E-Moduls als  
10 Verstärkung aufzufassen. Der Begriff „selbst“ soll implizieren, daß die Anwendung einer „Verstärkung“ nach der Formgebung der Platte zu einem Sanitärartikel nicht nötig ist. Vielmehr lassen sich aus einer „selbstverstärkten“ Platte alltagstaugliche Sanitärartikel ohne Einsatz  
15 zusätzlicher Verstärkungen formen.

Gemäß der Erfindung muß die Poly(meth)acrylatplatte mindestens zwei Schichten enthalten, die sich in ihrem Füllstoffgehalt unterscheiden. Der Füllstoffgehalt gibt den prozentualen Anteil der verstärkend wirkenden Füllstoffe am  
20 Gesamtgewicht der jeweiligen Schicht an (w/w)%. Neben den verstärkenden Füllstoffen sind auch im wesentlichen nicht verstärkend wirkende Füllstoffe, wie etwa Farbpigmente oder andere an sich bekannte Additive, möglich. Sie finden jedoch bei der Bestimmung des Gehalts an verstärkenden  
25 Füllstoffen für die Ermittlung des Gewichts der verstärkenden Füllstoffe keine Berücksichtigung sondern nur bei der Ermittlung des Gesamtgewichts der jeweiligen Schicht. Vorzugsweise ist das Verhältnis von Füllstoffgehalt der Schicht mit höherem Füllstoffgehalt zu  
30 Füllstoffgehalt der Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt größer als 2, besonders bevorzugt größer als 4 und ganz besonders bevorzugt größer als 8 oder 16, bezogen auf das Gewicht der Füllstoffe.

Im allgemeinen liegt der Füllstoffanteil der Schicht mit  
35 niedrigerem Füllstoffgehalt im Bereich von 0 bis weniger

als 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gewicht der Schicht, wohingegen der Füllstoffanteil der Schicht mit höherem Füllstoffgehalt im allgemeinen im Bereich von 20 bis 80 Gew.-% liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht mit  
5 höherem oder hohem Gehalt an verstärkenden Füllstoffen

Eine besonders zweckmäßige Variante sieht vor, daß die Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt gänzlich frei ist von verstärkend wirkenden Füllstoffen. Auf diese Art und Weise gelingt insbesondere die Bereitstellung von  
10 hochglänzenden Oberflächen, wie sie bei Acrylglas in Sanitärqualität erwünscht ist.

Füllstoffe sind Zusätze in fester Form, die sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Struktur wesentlich von der Poly(meth)acrylat-Matrix unterscheiden. Es kann  
15 sich hierbei sowohl um anorganische als auch um organische Materialien handeln.

Art, Form und Menge der im plattenförmigen Halbzeug enthaltenen Füllstoffe können je nach anzustrebendem speziellen Einsatzzweck über einen weiten Bereich variiert  
20 werden. Zu den vorteilhaft bei der Herstellung des selbstverstärkten Halbzeugs einsetzbaren Füllstoffen gehören unter anderem Talk, Dolomit, natürliche Verwachsungen von Talk und Dolomit, Glimmer, Quarz, Chlorit, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Tone,  
25 Siliciumdioxid, Silikate, Carbonate, Phosphate, Sulfate, Sulfide, Oxide, Metalloxide, Glasmehl, Glaskugeln, Keramik, Kaolin, Porzellan, Cristobalit, Feldspalt, Kreide, Kohlenstoff und/oder mit inertem Gas gefüllte hohle Mikropartikel.

30 Grundsätzlich sind auch silanisierte Typen von Füllstoffen bevorzugt, da durch die Silanisierung eine bessere Matrixhaftung erreichbar ist, verglichen mit Füllstoffen, die nicht silanisiert sind.

Besonderes Interesse unter den Füllstoffsorten genießen Mineralien die Glimmer (mica), Chlorit (chlorite), Quarz (quartz) aufweisen, wie etwa <sup>®</sup>Plastorit-Typen der Firma Naintsch, Verwachsungen von Talk mit Dolomit, insbesondere  
5 Verwachsungen von weißem Talk mit reinem Dolomit, BC-Microtypen der Firma Naintsch, <sup>®</sup>DORSILIT-Kristallquarzmehl der Firma Dorfner, <sup>®</sup>SIL-CELL mikrozelluläre Additivkombinationen der Firma Stauss, St. Pölten, <sup>™</sup>Scotchlite Mikro-Glashohlkugeln der Firma 3M,  
10 <sup>™</sup>Dualite Polymer-Mikrohohlkugeln der Firma Pierce & Stevens Corp., <sup>®</sup>Extendospheres XOL Hollow Microspheres der Firma The PQ Corporation und <sup>®</sup>Apyral-Typen (Aluminiumhydroxide) der Firma Nabaltec.

Im Bezug auf Mikropartikel sind eine ganze Reihe von  
15 solchen Mikropartikeln einsetzbar. Grundsätzlich handelt es sich um hohle Partikel, die regelmäßig oder unregelmäßig sein können, die jedoch bevorzugt kugelförmig oder sphärisch sind und in ihrem Hohlraum inertes Gas aufweisen.

Zu den verwendbaren Mikrohohlkugeln zählen grundsätzlich  
20 Mikrohohlkugeln aus unterschiedlichen Materialien, wie z.B. Glas, Metallen, Metalloxiden, Polymeren und organischen Verbindungen.

Bevorzugt werden für die Erfindung Mikrohohlkugeln aus Kunststoff eingesetzt, die aus Polymeren bestehen, wie z.B.  
25 Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylacetat, Polyacrylat, Polyacrylnitril, Polybutadien, Polyethylenterephthalat; desweiteren bevorzugt sind auch Mikrohohlkugeln aus Copolymeren oder Terpolymeren, welche auf solchen Monomeren basieren, die  
30 die genannten Copolymeren ausbilden.

Beispiele für solche Polymere und Copoymere, welche die Hohlkugeln selbst bilden, sind unter anderem Vinylidenchlorid-Acrylnitrilcopolymer, Polyvinylidenchlorid, Acrylnitrilvinylidenchloridcopolymer,

Acrylnitrilmethacrylonitrilcopolymer, Acrylnitril-divinylbenzol-vinylidenchloridcopolymer u. dgl.

Im Rahmen der Erfindung lassen sich bevorzugt auch Mischungen von Mikrohohlkugeln einsetzen.

- 5 Die gemäß der Erfindung einsetzbaren Mikrohohlkugeln oder Mikropartikel können zur Anpassung der Verarbeitungseigenschaften oder zur Variation der Verstärkungseigenschaften mit Überzügen beschichtet sein.

- Besonders geeignet sind auch Abwandlungen von den einfachen  
10 Mikrohohlkugeln. Beispielsweise sind solche Mikrohohlkugeln von besonderem Interesse, die aus Polymeren bestehen, welche mit mineralischen Stoffen überzogen (beschichtet) sind, um eine bessere Stabilität gegen den Einfluß des umgebenden Mediums zu gewährleisten.

- 15 Die Beschichtung der Mikrohohlkugeln kann aus feinstkörnigen Mineralstoffen wie z.B. Calciumcarbonat, Quarz, Glimmer, Aluminiumhydroxid, Cristobalit und dergleichen bestehen.

- Besonders bevorzugt sind Mikrohohlkugeln, insbesondere  
20 solche aus Kunststoff, die mit Calciumcarbonat beschichtet sind.

- Eine Übersicht zur Herstellung der Mikrohohlkugeln findet sich beispielsweise in Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 372, 1995 Materials Research Society bei David L. Wilcox, Sr.  
25 und Morris Berg, Seiten 3 bis 13, und der darin zitierten Literatur.

- Zu besonders geeigneten Typen von gasgefüllten Mikrohohlkugeln aus Kunststoff gehören unter anderem  
30 °Dualite-Typen, z.B. °Dualite M 6032, (Pierce & Stevens Corp.); °Expancel-Typen, z.B. °Expancel 642 WU, °Ropaque-Typen, z.B. °Ropaque OP 62 (Rohm and Haas Co.), Matsumoto

Microsphere, z.B. Microsphere F-30E (Matsumoto Yushi Seiyaku Co. Ltd.) und dergleichen.

Die genannten Füllstoffsarten können unterschiedliche Morphologien aufweisen. Sie können sphärisch oder  
5 asphärisch sein, wobei faser- oder splitterförmige Füllstoffe weniger bevorzugt sind. Vorteilhafte selbstverstärkende Halbzeuge mit besonders guten Eigenschaftskombinationen werden dann erhalten, wenn die enthaltenen verstärkenden Füllstoffe eine plättchenartige  
10 oder nadelartige Form aufweisen. Kugelförmige und insbesondere plättchenförmige oder nadelartige Füllstoffe ermöglichen bei der Formung des Halbzeugs zu Sanitärartikeln, beispielsweise durch Hochleistungsverformungsverfahren wie Tiefziehen des  
15 Halbzeugs, eine Ausrichtung der Partikel längs der Flußrichtung des unter Einfluß von Temperatur und/oder Druck fließenden Kunststoffmaterials. Diese Orientierung der verstärkenden Füllstoffpartikel, bevorzugt parallel zur Oberfläche des plattenförmigen Halbzeugs, kann für ein  
20 ausgewogenes Steifigkeits- Schlagzähigkeitsverhältnis beim durch Formung resultierenden Sanitärartikel sorgen, ermöglicht eine gute Oberflächenqualität des Sanitärartikels, sorgt für eine ausreichende Fließnahtfestigkeit, kann die Wärmeformbeständigkeit  
25 verbessern und übt im allgemeinen einen positiven Einfluß auf die Haptik der fertigen Sanitärartikel aus.

Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäß resultierenden Halbzeugs liegt dann vor, wenn die eingesetzten Füllstoffpartikel Schichtfüllstoffe sind.  
30 Hierunter werden im Sinne der Erfindung solche Füllstoffe verstanden, die eine Vorzugs-Orientierung beim Fließvorgang (Formung des thermoplastisch formbaren Halbzeugs) einnehmen können.

Auch die Größe der Füllstoffpartikel kann eine Rolle für die Qualität des erfindungsgemäßen Halbzeugs spielen. So kann durch eine geeignete Größe der Füllstoffe die Steifigkeit des Halbzeugs und damit des resultierenden Sanitärartikels gesteuert werden. Die verstärkenden Füllstoffe werden allgemein im Korngrößenbereich von etwa 0,01 bis etwa 100  $\mu\text{m}$  eingesetzt. Zweckmäßig ist die mittlere Partikelgröße des eingesetzten Füllstoffs im Bereich von 0,01 bis 80  $\mu\text{m}$ , insbesondere im Bereich von 0,05 bis 30  $\mu\text{m}$ , ganz besonders zweckmäßig im Bereich von 0,1 bis 20  $\mu\text{m}$ .

Je feiner die eingesetzten verstärkenden Füllstoffe sind um so höher sind Steifigkeit und Schlagfestigkeit des Sanitärartikels. Bei größeren Füllstoffen werden die resultierenden Halbzeuge spröder. Besonders vorteilhafte Halbzeuge sind gemäß der Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß der Rückstand der eingesetzten Füllstoffe bei einer 20  $\mu\text{m}$  Siebung weniger als zwei Gewichtsprozent ist.

Grundsätzlich können alle Lagen oder Schichten der Poly(meth)acrylatplatte der Erfindung verstärkende Füllstoffe enthalten, wobei jedoch der Gehalt, wie zuvor genannt, unterschiedlich sein muß. Hierbei können die einzelnen Schichten gleiche oder unterschiedliche Füllstoffe aufweisen.

Vorzugsweise werden unter den Bedingungen der Depolymerisation der (Meth)acrylate inerte(n) Füllstoff(e) eingesetzt. Dabei versteht es sich, daß die Schicht mit niedrigem Füllstoffgehalt andere Füllstoffe aufweisen kann als die mit hohem Füllstoffgehalt, daß also Art und Menge der Füllstoffe im angegebenen Rahmen voneinander unabhängig sind.

Hierbei werden in Bezug auf die Erfindung unter Füllstoffen, die unter den Bedingungen der Depolymerisation

der (Meth)acrylate inert sind, solche Substanzen verstanden, die die Depolymerisation von Acrylatpolymeren nicht wesentlich nachteilig beeinflussen oder gar unmöglich machen. Diese Eigenschaft der Füllstoffe ermöglicht ein  
5 einfaches Recycling der aus den Poly(meth)acrylatplatten herstellbaren Formkörper, wie beispielsweise Badewannen.

Die Dicke der Poly(meth)acrylatplatte und somit der einzelnen Schichten ist unter anderem vom Einsatzzweck abhängig. Einerseits können dünne Poly(meth)acrylatplatten  
10 als Halbzeuge besonders einfach verarbeitet werden und weisen durch Materialersparnis bedingte Kostenvorteile auf, andererseits nimmt die Stabilität der Platte mit der Dicke zu, so daß keine beschränkenden Angaben zur Dicke der Platte und somit der einzelnen Schichten getroffen werden  
15 können. Wenn die Platte zwei Schichten umfaßt liegt die Dicke der beiden Schichten jeweils im Bereich von 0,5 bis 10 mm, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 7,5 mm.

Eine besondere selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platte gemäß der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß  
20 die Dicke der Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt im Bereich von 2 bis 4 mm, insbesondere im Bereich von 2,5 bis 3,5 mm liegt, während die Dicke der Schicht mit höherem Füllstoffgehalt im Bereich von 3 bis 8 mm, vorzugsweise 4 bis 6 mm liegt.

25 Die erfindungsgemäße Polyacrylatplatte weist mindestens zwei Schichten mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt auf. Dies bedeutet, daß die Polyacrylatplatte beispielsweise auch drei, vier oder fünf Schichten umfassen kann, die unterschiedliche Flexibilitäts-, Festigkeits- und  
30 Oberflächeneigenschaften haben können.

Damit aus einer Poly(meth)acrylatplatte auf eine an sich bekannte Weise eine Badewanne durch Formgebungsverfahren, wie beispielsweise das Warmformen, auch Tiefziehen genannt, erhalten werden kann, ist es erfindungsgemäß notwendig, daß



die rheologischen Eigenschaften der Platte bestimmte Anforderungen erfüllen.

- Überraschend wurde durch umfangreiche Versuche festgestellt, daß das Verhältnis von Reißdehnung der
- 5 Schicht mit höherem Füllstoffgehalt zu Reißdehnung der Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt kleiner als 1,5, vorzugsweise kleiner als 1 sein muß, damit aus einem Halbzeug (Poly(meth)acrylatplatte) durch Tiefziehen Duschtassen oder Badewannen erhalten werden können.
- 10 Vorzugsweise liegt das Verhältnis von Reißdehnung der Schicht mit höherem Füllstoffgehalt zu Reißdehnung der Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt im Bereich von 0,8 bis 0,1 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 0,1. Die Reißdehnung wird dabei nach DIN EN ISO 527-2
- 15 (Kraftaufnehmer 1kN, Vorkraft 0,05 MPa, Geschwindigkeit 50 mm/min, Haltezeit bei Vorkraft 12 min, Prüfgeschwindigkeit 500 mm/min, Prüftemperatur 190 °C, Konditionierung: 16h Normalklima, bestimmt.

- Die Reißdehnung ist ein komplexer Parameter, der von vielen
- 20 Faktoren abhängt. Hierzu gehören unter anderem die Temperatur aber auch die Prüfgeschwindigkeit, bei der dieser Parameter bestimmt wird.

- Wie erwähnt müssen die Reißdehnungen, d.h. das Verhältnis der Reißdehnungen der mindestens zwei Schichten in den
- 25 genannten Bereichen liegen. Der Einfluß der Füllstoffe auf diese Eigenschaft kann jedoch nicht durch eine allgemein gültige Formel beschrieben werden. Zur Einstellung der Reißdehnung ist es jedoch möglich, Zusatzstoffe zu verwenden, wie beispielsweise Gleitmittel, um die
- 30 Fließfähigkeit zu erhöhen, oder Polymere mit sehr hohem Molekulargewicht, um diese zu verringern. Darüber hinaus ist es weiterhin möglich durch Versuche den Einfluß der Füllstoffe auf die Schmelzviskosität zu bestimmen und durch Mischen von Füllstoffen in einem geeigneten Verhältnis die
- 35 Reißdehnung auf einen erwünschten Wert einzustellen. Als

Anhaltspunkte für den Fachmann können insbesondere die nachfolgend aufgeführten Beispiele dienen.

Die Reißdehnung der Schicht mit höherem Füllstoffgehalt liegt zweckmäßig im Bereich von 50 bis 450 %, vorzugsweise  
 5 im Bereich von 100 bis 300 % und besonders bevorzugt zwischen 100 und 200 %.

Eine Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt verfügt bevorzugt über eine Reißdehnung im Bereich von 300 bis 1500 %, zweckmäßig im Bereich von 600 bis 1200 % und besonders  
 10 zweckmäßig liegt die Reißdehnung einer solchen Schicht zwischen 700 und 1100 %.

Die resultierenden selbstverstärkten Poly(meth)acrylat-Platten haben im allgemeinen Reißdehnungen im Bereich von 150 bis 900 %, bevorzugt im Bereich von 200 bis 600 % und  
 15 besonders günstig im Bereich von 300 % und mehr.

Die einzelnen Schichten können unter anderem durch Extrusionsverfahren oder durch Gießverfahren erhalten werden. Beide Verfahren sind literaturbekannt (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth  
 20 Edition auf CD-ROM, Ausgabe 1998, Stichwort „Polymethacrylats“).

Eine bevorzugt Ausführungsform einer Schicht mit niedrigem Füllstoffgehalt kann durch die Polymerisation eines (Meth)acrylat-Systems erhalten werden,  
 25 welches enthält:

	A) a) (Meth)acrylat      30      - 100      Gew.-%	
	a1) Methyl(meth)acrylat	0 - 99,99 Gew.-%
	a2) C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> (Meth)acrylat	0 - 99,99 Gew.-%
	a3) ≥ C <sub>5</sub> (Meth)acrylat	0 - 50 Gew.-%
30	a4) mehrwertige (Meth)acrylate	0,01 - 50 Gew.-%
	a5) Urethan(meth)acrylate	0 - 50 Gew.-%

b) Comonomere	0	-	70 Gew.-%
b1) Vinylaromaten	0	-	35 Gew.-%
b2) Vinylester	0	-	35 Gew.-%,

5 wobei die Komponenten a1) bis a5) so ausgewählt sind, daß sie 30 bis 100 Gew.-% a) ergeben und die Komponenten b1) bis b2) so gewählt sind, daß sie 0 bis 70 Gew.-% b) ergeben, während a) und b) zusammen 100 Gewichtsprozent der Komponente A) ergeben,

- 10 B) auf 1 Gew.-Teil A) 0 - 12 Gew.-Teile eines in A) löslichen oder quellbaren (Pre)polymers
- C) Initiator in einer Menge ausreichend zur Härtung der Komponente A)
- 15 D) gegebenenfalls Mittel zur Einstellung der Viskosität des Systems,
- E) übliche Additive in einer Menge von bis zu 3 Gewichtsteilen auf 1 Gewichtsteil A)
- F) weniger als 0,25 Gew.-Teile verstärkend wirkende Füllstoffe auf 1 Gew.-Teil der Summe aus A) bis E).

20

Wohingegen eine Schicht mit hohem Füllstoffgehalt durch die Polymerisation eines (Meth)acrylat-Systems erhalten werden kann,

welches enthält:

25 A) a)	(Meth)acrylat	50	-	100 Gew.-%
a1)	Methyl(meth)acrylat	0	-	100 Gew.-%
a2)	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> (Meth)acrylat	0	-	99,99 Gew.-%
a3)	≥ C <sub>5</sub> (Meth)acrylat	0	-	99,99 Gew.-%
a4)	mehrwertige (Meth)acrylate	0	-	50 Gew.-%
30 a5)	Urethan(meth)acrylate	0,01	-	50 Gew.-%

b) Comonomere	0	-	50 Gew.-%
b1) Vinylaromaten	0	-	35 Gew.-%
b2) Vinylester	0	-	35 Gew.-%,

5           wobei die Komponenten a) bis b) so gewählt sind,  
           daß sie zusammen 100 Gewichtsprozent ergeben,  
           während a1) bis a5) zusammen 50 bis 100 Gew.-%  
           und b1) und b2) zusammen 0 bis 50 Gewichtsprozent  
           ausmachen,

- 10       B) auf 1 Gew.-Teil A) 0 - 12 Gew.-Teile eines in A)  
           löslichen oder quellbaren (Pre)polymers
- C) Initiator in einer Menge ausreichend zur Härtung der  
           Komponente A)
- D) gegebenenfalls Mittel zur Einstellung der Viskosität  
           des Systems,
- 15   E) 0,25 bis 4 Gew.-Teile verstärkend wirkende Füllstoffe  
       auf 1 Gew.-Teil der Summe aus A) bis E) (Bindemittel).

Die Komponente A) ist essentieller Bestandteil des zu  
 polymerisierenden (Meth)acrylat-Systems.

- 20   Ein in Klammern gesetzter Bestandteil steht für dessen  
       optionale Verwendbarkeit, d. h. (Meth)acrylat steht für  
       Acrylat und/oder Methacrylat.

- Die Monomerkomponente A) enthält bei Schichten mit  
       niedrigerem Füllstoffgehalt zumindest 30 Gew.-% bei
- 25   Schichten mit höherem Füllstoffgehalt zumindest 50 Gew.-%  
       (Meth)acrylat, wobei einwertige (Meth)acrylate mit einem  
       C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Esterrest bevorzugt sind. Längerkettige Ester, d. h.  
       solche mit einem C<sub>5</sub>- oder längerkettigem Esterrest sind auf  
       50 Gew.-% in der Komponente A) beschränkt. Bevorzugt

Enthält die Komponente A) zumindest 40 Gewichtsprozent Methylmethacrylat.

Die langkettigen (Meth)acrylate machen in der angegebenen Menge das System schlagzäher. Damit machen diese Ester das  
5 Halbzeug zwar flexibler, aber auch weicher, wodurch die Gebrauchseigenschaften bei Mengen über 50 Gew.-% eingeschränkt würden.

Neben den (Meth)acrylaten kann die Komponente A) auch andere Comonomere enthalten, wobei deren Anteil auf 70  
10 beziehungsweise 50 Gew.-% beschränkt ist. Unter diesen Comonomeren können Vinylaromaten und/oder Vinylester zu jeweils bis zu 35 beziehungsweise 50 Gew.-% in der Komponente A) enthalten sein. Höhere Anteile an Vinylaromaten lassen sich schwer einpolymerisieren und  
15 können zu einer Entmischung des Systems führen. Höhere Anteile an Vinylester können weiterhin bei tiefen Temperaturen nur ungenügend durchhärten und neigen zu einem größeren Schrumpfverhalten.

Vorzugsweise ist die Komponente A) zu 80 - 100 Gew.-% und  
20 besonders bevorzugt zu 90 - 100 Gew.-% aus (Meth)acrylaten aufgebaut, da sich mit diesen Monomeren Halbzeuge mit für Sanitärartikel günstigen Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften erreichen lassen. Der Anteil an C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Estern in (Meth)acrylaten ist vorzugsweise auf  
25 50 Gew.-% in der Komponente A) beschränkt, bevorzugt sind diese Ester zu max. 30 Gew.-% und besonders vorteilhaft zu max. 20 Gew.-% in der Komponente A) enthalten. Hierdurch lassen sich besonders flexible Schichten aufbauen.

Geeignete monofunktionelle (Meth)acrylate sind insbesondere  
30 Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethyltriglykolmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat.

Als Comonomere eignen sich insbesondere Vinyltoluol, Styrol, Vinylester.

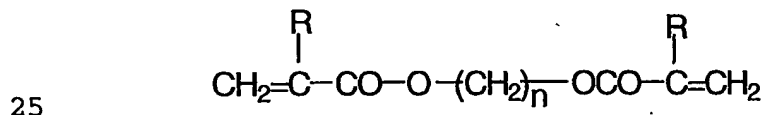
Vorzugsweise ist Styrol auf max. 20 Gew.-% in A) beschränkt, da ein höherer Gehalt zu Störungen bei der  
5 Polymerisation führen kann.

Essentiell sind in der Komponente A) auch mehrwertige (Meth)acrylate in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-% enthalten. Die mehrwertigen (Meth)acrylate tragen durch ihre vernetzende Wirkung bei der Polymerisation unter  
10 anderem zur Verminderung der Wasseraufnahme des Halbzeugs und damit des letztlich resultierenden Sanitärartikels bei. Vorzugsweise sind mehrwertige (Meth)acrylate im (Meth)acrylatsystem in der Komponente A) in einer Menge von 0,1 - 30 Gew.-%, besonders zweckmäßig in einer Menge von  
15 0,2 - 5 Gew.-%, enthalten. Die polyfunktionellen (mehrwertigen) (Meth)acrylate dienen zur Polymerverknüpfung zwischen linearen Molekülen. Dadurch können Eigenschaften wie Flexibilität, Kratzfestigkeit, Glasumwandlungstemperatur, Schmelzpunkt oder  
20 Härtingsabläufe beeinflusst werden.

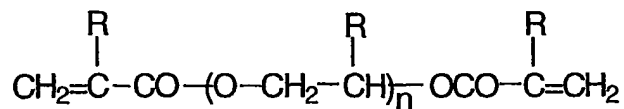
Zu vorzugsweise einsetzbaren mehrfachfunktionellen (Meth)acrylaten gehören unter anderem:

(1) Difunktionelle (Meth)acrylate

Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin R Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 3 und 20, wie z. B. Di(meth)acrylat des Propandiols, Butandiols, Hexandiols, Octandiols, Nonandiols, Decandiols und Eicosandiols, Verbindungen  
30 der allgemeinen Formel:



- worin R Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 14, wie z. B. Di(meth)acrylat des Ethylenglycols, Diethylenglycols,
- 5 Triethylenglycols, Tetraethylenglycols, Dodecaethylenglycols, Tetradecaethylenglycols, Propylenglycols, Dipropylenglycols und Tetradecapropylenglycols; und Glycerindi(meth)acrylat, 2,2'-Bis[p-(γ-methacryloxy-β-hydroxypropoxy)-
- 10 phenylpropan] oder Bis-GMA, Biphenol-A-dimethacrylat, Neopentylglycoldi(meth)acrylat, 2,2'-Di(4-methacryloxypolyethoxyphenyl)propan mit 2 bis 10 Ethoxygruppen pro Molekül und 1,2-Bis(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)butan.

- 15 (2) Tri- oder mehrfachfunktionelle (Meth)acrylate

Trimethylolpropantri(meth)acrylate und  
Pentaerythritoltetra(meth)acrylat.

- Bevorzugte übliche polyfunktionelle (Meth)acrylate umfassen
- 20 neben anderen Triethylenglykoldimethacrylat (TEDMA), Trimethylolpropantrimethacrylat (TRIM), 1,4-Butandiol dimethacrylat (1,4-BDMA), Ethylenglykoldimethacrylat (EDMA).

- Weitere bevorzugte Komponenten eines erfindungsgemäß
- 25 einzusetzenden (Meth)acrylatsystems sind mehrwertige (mindestens zweifachfunktionelle) Urethan(meth)acrylate.

- Diese sind beispielsweise auf herkömmliche weitläufig bekannte Weise erhältlich aus isocyanatfunktionellen Vorpolymeren, in welche mittels hydroxyfunktionellen
- 30 Verbindungen, wie z. B. Hydroxyethylacrylat,

Hydroxyethylmethacrylat, Alkylalkohol, Vinylalkohol usw., olefinische Doppelbindungen eingeführt werden.

Ganz besonders zweckmäßige Schichten werden bei Einsatz von Urethan(meth)acrylaten erhalten, die mindestens drei

- 5 reaktive endständige ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten aufweisen, die von (Meth)acrylaten abgeleitet sind. Sie sind beispielsweise durch die Umsetzung von Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureestern mit Polyisocyanaten und Polyoxyalkylenen, die mindestens drei
- 10 Hydroxyfunktionalitäten aufweisen, erhältlich, wobei der Anteil an Polyethylenoxid kleiner als 50 Gew.-% ist, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyoxyalkylen.

- Durch Wahl des Anteils an Polyisocyanaten mit 3 oder mehr Isocyanat-Gruppen läßt sich das Eigenschaftsspektrum von
- 15 Reißdehnung und Reißfestigkeit gezielt beeinflussen. Je höher der Anteil an Verbindungen mit drei oder mehr Funktionalitäten ist, desto größer wird die Reißfestigkeit. Hierbei nimmt allerdings die Reißdehnung stark ab.

- Bevorzugt sind Verbindungen, deren Isocyanatgruppen
- 20 unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Diese Eigenschaft erleichtert die Reaktionsführung, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Ein Beispiel für ein solch bevorzugtes Polyisocyanat ist Isophorondiisocyanat, respektive davon durch entsprechende Umsetzungen ableitbare
- 25 Urethan(meth)acrylate.

Besonders bevorzugte Urethan(meth)acrylate für die vorliegende Erfindung weisen drei oder vier reaktive endständige ethylenisch ungesättigte Funktionalitäten auf.



Die für die Erfindung bevorzugten Urethan(meth)acrylate lassen sich durch Verfahren herstellen, bei denen man

- i) mindestens ein Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester mit
  - 5 ii) mindestens einem Polyisocyanat und
  - iii) mindestens einem Polyoxyalkylen
- umsetzt.

Hierbei sind verschiedene Reaktionen denkbar. So können Urethan(meth)acrylate für die vorliegende Erfindung in  
10 einer zweistufigen Synthese hergestellt werden. Hierbei werden beispielsweise äquimolare Mengen Hydroxyalkyl(meth)-acrylsäureester und Polyisocyanat umgesetzt, wonach man das so erhaltene Reaktionsprodukt mit einer geeigneten Menge Polyoxyalkylen reagieren läßt. Bei Wahl geeigneter  
15 Polyisocyanate oder durch eine geeignete Reaktionsführung lassen sich so insbesondere Urethan(meth)acrylate mit drei reaktiven endständigen ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten erhalten.

Es ist des weiteren denkbar die Umsetzung in einem Schritt  
20 durchzuführen. Hierbei entsteht ein Gemisch aus Urethan(meth)acrylaten mit einer unterschiedlichen Anzahl an ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten. Es hat sich gezeigt, daß bei Verwendung von trifunktionalen Polyoxyalkylenen häufig tetrafunktionale  
25 Urethan(meth)acrylate mit Verbindungsgruppen der Formel (A.V) entstehen, wie diese weiter oben beispielhaft dargestellt sind. Die so erhaltenen Gemische können als Zusatzstoff in den (Meth)acrylatharzen ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden.

30 Die Komponente B) ist eine optionale Komponente, die jedoch sehr bevorzugt eingesetzt wird.

Grundsätzlich kann man bei der Bereitstellung von B) auf zwei voneinander verschiedene Weisen vorgehen. Zum einen kann man B) als polymere Substanz mit A) mischen. Zum anderen kann man A) vorpolymerisieren, wobei man einen  
5 sogenannten Sirup erhält. Dieser Sirup weist dann bereits monomere Bestandteile aus der Gruppe A) und polymere Bestandteile aus der Gruppe B) in Mischung miteinander auf.

Zur Einstellung der Viskosität des Harzes und der gesamten Rheologie des Systems sowie der besseren Durchhärtung kann  
10 - wie ausgeführt - der Komponente A) ein Polymer oder Prepolymer B) zugegeben werden. Dieses (Pre)polymer soll in A) löslich oder quellbar sein. Auf einen Teil A) werden 0 bis 12 Teile des Prepolymers B) eingesetzt. Geeignet sind insbesondere Poly(meth)acrylate, wobei diese als festes  
15 Polymerisat in A) gelöst oder als sogenannte Sirupe, d. h. teilweise polymerisierte Mischungen entsprechender Monomere, eingesetzt werden können. Weiterhin sind Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polystyrol, Epoxydharze, Epoxy(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, Polyurethane  
20 oder Mischungen hiervon geeignet. Diese Polymere bewirken z. B. spezielle Flexibilitätseigenschaften, Schrumpfungregulierung, wirken als Stabilisator oder Verlaufsverbesserer.

Bevorzugt werden 2 bis 11 Teile B) auf 1 Teil A)  
25 eingesetzt. Besonders zweckmäßig sind 4 bis 10 Teile B) auf 1 Teil A). Ganz besonders bevorzugt nimmt man 6 bis 9 Teile eines (Pre)polymers und mischt sie mit einem Teil polymerisierbaren Monomeren A). Vorzugsweise wird das (Pre)polymer B) in A) gelöst.

30 In bevorzugter Ausführungsform ist das Gewichtsverhältnis der Komponenten B) und A) des Bindemittels im Bereich von 1 : 1 bis 12 : 1. In diesem Bereich lässt sich eine optimale Abstimmung der Eigenschaften erreichen.

Besonders zweckmäßig sind Gewichtsverhältnisse B) : A) im Bereich von 5 : 1 bis 12 : 1.

Die Komponente B) ((Pre)polymer) kann ein beliebiges Polymerisat sein. Besonders zweckmäßig handelt es sich um  
5 ein Suspensionspolymerisat, Emulsionspolymerisat und/oder Mahlgranulat aus Recyclingprozessen. Der mittlere Teilchendurchmesser der (Pre)polymere liegt dann üblicherweise bei < 0,8 mm.

Beim Prepolymer B) handelt es sich ganz vorteilhaft um eine  
10 durch Suspensionspolymerisation erhältliche PMMA-Lackperle. Diese kann Schichten mit insbesondere auch ausreichender Schlagzähigkeit resultierender Formkörper möglich machen.

Der mittlere Teilchendurchmesser der Lackperle beträgt dabei etwa 0,1 - 0,8 mm. Bevorzugt sind 0,2 - 0,8 mm,  
15 insbesondere 0,4 - 0,8 mm.

Beim (Pre)polymer B) handelt es sich bevorzugt um ein Copolymer, wobei sich Härte und Flexibilität der Verstärkungsschichten durch Art und Menge des Comonomeren im (Pre)polymer B) beeinflussen lassen. Zu einsetzbaren  
20 Comonomeren, welche am Aufbau des jeweiligen (Pre)polymeren B) beteiligt sind, gehören u. a. Acrylate und Methacrylate, die von Methylmethacrylat (MMA) verschieden sind, Vinylester, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und die verschiedenen halogensubstituierten  
25 Styrole, Vinyl-und Isopropenylether, Diene, wie beispielsweise 1,3-Butadien und Divinylbenzol.

Bevorzugte Comonomere sind für Methylacrylat u. a., Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, i-Butylmethacrylat,  
30 2-Ethylhexylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Methacrylsäure, Ethyltriglykolmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat.

Die Komponente C) ist eine essentielle Komponente, die zur Härtung (Polymerisation) des polymerisierbaren Systems unerlässlich ist.

Die Polymerisation kann radikalisch sowie ionisch erfolgen, wobei die radikalische Polymerisation bevorzugt ist. Sie kann thermisch, durch Strahlen und durch Initiatoren erfolgen, wobei vorzugsweise Initiatoren verwendet werden, die Radikale bilden. Die jeweiligen Bedingungen der Polymerisation hängen von den gewählten Monomeren und dem Initiatorsystem ab und sind in der Fachwelt weithin bekannt.

Zu den bevorzugten Initiatoren gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN bzw. 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetanperoxid, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Dicumylperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Es kommen ebenfalls Redoxsysteme in Frage, wobei auch phlegmatisierte Systeme in organischen Lösungsmitteln oder in wäßrigen Lösungen oder in wässriger Suspension bekannt und einsetzbar sind. Ein solches System ist unter der Marke <sup>®</sup>Cadox von der Firma Akzo erhältlich.

Auch Mischungen mehrerer Initiatoren mit abgestufter Halbwertszeit sind möglich. Auf diese Weise läßt sich die Polymerisationsreaktion besser beherrschen, örtliche Unregelmäßigkeiten lassen sich vermeiden und es wird ein  
5 gleichmässigeres Ergebnis erhalten. Auch kann man dadurch die Nachpolymerisationszeit (Tempern des Halbzeugs in Thermoschränken) verkürzen.

Die Menge der Komponente C) ist in weiten Grenzen variabel. Sie richtet sich nach der Zusammensetzung der Monomeren,  
10 der Art und Menge des (Pre)polymeren sowie der gewünschten Polymerisationstemperatur und dem angestrebten Molekulargewicht des herzustellenden Polymers. Richtwerte ergeben sich etwa für Molekulargewichte von 10.000 bis 200.000 (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) zu  $2 \times 10^{-5}$   
15 bis etwa  $1 \times 10^{-4}$  Mol Initiator pro Mol polymerisierbaren Bestandteilen des Monomersystems. Je nach Molekulargewicht der eingesetzten Initiatorverbindung(en) kommen pro Gewichtsteil der Komponente A) etwa  $1 \times 10^{-3}$  bis  $5 \times 10^{-5}$  Gewichtsteile der Komponente C) in Frage

20 Bei der Komponenten D) handelt es sich um einen optionalen Bestandteil des polymersierbaren (Meth)acrylat-Systems, der allerdings bevorzugt im System enthalten ist. Beispiele sind Emulgatoren. Bevorzugt sind Lecithine, z. B. Soja-Lecithin. Die Menge der einzusetzenden Substanzen kann über  
25 weite Bereiche variiert werden. Bevorzugt sind 0,01 bis 1 Gewichtsteil D) auf 1 Gewichtsteil A). Besonders zweckmäßig sind 0,1 bis 0,2 Gewichtsteil D) auf 1 Gewichtsteil A).

Die Komponente E) ist optional. Es handelt sich hierbei um die üblichen Zusatzstoffe, die an sich bekannt sind, wobei  
30 beispielhafte Additive zuvor aufgeführt wurden. Zu E) sind vor allem auch solche Füllstoffe zu zählen, die nicht unter F) fallen. Hierzu gehören also nicht verstärkend wirkende Füllstoffe wie Farbpigmente, Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Schmiermittel,

Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Thixotropiermittel, UV-Schutzmittel, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher.

- 5 Diese üblichen Additive sind vorzugsweise von kleinerer Partikelgröße als die Füllstoffe der Komponente F) es sind. Die mittlere Partikelgröße der gemäß E) eingesetzten Füllstoffe liegt vorzugsweise im Bereich von kleiner als 10 µm, zweckmäßig im Bereich von kleiner als 5 µm, 10 besonders bevorzugt kleiner als 1 µm und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,01 µm. Das Verhältnis der mittleren Partikelgrößen der Füllstoffe E) zu F) ist zweckmäßig im Bereich von 1 : 3 bis 1 : 1000, vorzugsweise im Bereich von 1 : 5 bis 1 : 100 und besonders bevorzugt im Bereich von 1 15 : 10 bis 1 : 50.

- Die Komponente F ist in der Schicht mit hohem Füllstoffgehalt essentiell, wohingegen die Schicht mit niedrigem Füllstoffgehalt keine Füllstoffe aufweisen muß. Darüber hinaus wurde diese Komponente zuvor ausführlich 20 beschrieben.

- Aus dem zuvor genannten wird deutlich, daß sich die Zusammensetzung der verschiedenen Schichten hinsichtlich den verwendeten Komponenten A) bis F) sowohl in der Art als auch in ihren Gewichtsanteilen stark unterscheiden kann. 25 Während sich die Schicht mit niedrigem Füllstoffgehalt vor allem eine hervorragende Oberflächengüte, insbesondere Kratzfestigkeit und Haarrißbeständigkeit auszeichnen sollte, dient die Schicht mit hohem Füllstoffgehalt hauptsächlich zur Verstärkung, so daß die Komponenten der 30 Schichten jeweils auf ihren Zweck hin optimiert werden können.

Die Schicht mit höherem Füllstoffgehalt wird zweckmäßigerweise in einem Gießverfahren erhalten. Hierbei kann man dergestalt vorgehen, daß man

- a) eine polymerisierbare, gefüllte (Meth)acrylat-Zusammensetzung bereitstellt,
- b) die bereitgestellte Zusammensetzung in eine vorbereitete Form gießt,
- c) die Zusammensetzung in der Form bei einer Temperatur oberhalb Raumtemperatur unter Erhalt eines plattenartigen Halbzeugs polymerisiert und
- d) das Halbzeug entformt.

Hierbei kann besonders zweckmäßig eine Abreicherung der verstärkenden Füllstoffe an der Oberfläche sowie eine Anreicherung der verstärkenden Füllstoffe an der Unterseite der Platte erreicht werden und zwar durch Ausnutzung der Viskosität des zum Erhalt des Halbzeugs zu polymerisierenden (Meth)acrylat-Systems. Vorzugsweise hat das (Meth)acrylat-System vor der Polymerisation eine Viskosität im Bereich von 0,02 bis 0,1 Pa·s (20 bis 100 cP), vorzugsweise 0,03 bis 0,08 Pa·s (30 bis 80 cP), besonders bevorzugt 0,04 bis 0,06 Pa·s (40 bis 60 cP), ganz besonders zweckmäßig etwa 0,05 Pa·s (50 cP). Bei Polymerisation der Platte im bevorzugten Viskositätsbereich gelingt es besonders gut, eine hochglänzende Oberfläche zu erzielen. Gleichzeitig kann dennoch eine Gleichverteilung von Pigmenten oder weiteren üblichen Füllstoffen erreicht werden, die sehr viel feiner sind als die verstärkenden Füllstoffe. So gelingt gemäß der Erfindung die Kombination von Farbe und hochglänzender Oberfläche mit einem ausreichenden Selbstverstärkungseffekt beim erfindungsgemäßen Sanitärartikel. Insbesondere kann die Schicht mit höherem Füllstoffgehalt somit auch eine gradientenartige Verteilung der verstärkenden Füllstoffe über die Dicke der Schicht erhalten.

Die Viskosität kann auf verschiedene Art und Weise eingestellt werden. Eine erste zweckmäßige Verfahrenvariante der Erfindung kennzeichnet sich dadurch, daß man die Viskosität der polymerisierbaren

- 5 Zusammensetzung durch Variation des Gewichtsverhältnisses von (Pre)polymer zu polymerisierbaren Monomeren in der Zusammensetzung reguliert.

Alternativ hierzu oder in Kombination damit kann es auch von Vorteil sein, daß man die Viskosität der

- 10 Zusammensetzung durch Variation des Anteils an viskositätseinstellenden Mitteln reguliert. Solche die Viskosität einstellenden, d.h. regulierenden Mittel sind dem Fachmann an sich bekannt. Hierzu gehören beispielsweise ionische, nichtionische und zwitterionische Emulgatoren.

- 15 Besonders bevorzugte Abwandlungen des Verfahrens gemäß der Erfindung beinhalten, daß man als viskositätseinstellendes Mittel einen Emulgator, vorzugsweise ein oder mehrere Lecithine, einsetzt.

Weitere zweckmäßige Mittel oder Verfahren zur Beeinflussung

- 20 und/oder Einstellung der Viskosität der polymerisierbaren Zusammensetzung umfassen unter anderem folgende Maßnahmen:

Die Viskosität des Polymerisationssystems kann durch Reglerzusatz varriert werden.

Es kann vorteilhaft sein, die Viskosität des

- 25 Polymerisationssystems über das Mischungsverhältnis zwischen (Pre)polymer (Vorpolymerisat) und monomeren, polymerisierbaren Bestandteilen des Polymerisationssystems zu steuern.

Art und Menge von Netzmittelzusätzen, wie das angesprochene

- 30 Lecithin oder auch ®Catafor und dergleichen, können die



Einstellung der Viskosität auf den gewünschten Wert ermöglichen.

Die Füllstoffkonzentration als solche beeinflusst die Viskosität des Polymerisationssystems, ebenso wie die Art  
5 des Füllstoffs oder der Füllstoffmischung (Korngröße, Ölzahl, Oberflächenbehandlung).

Desweiteren können übliche Zusätze wie zum Beispiel Thixotropierungsmittel (beispielsweise <sup>®</sup>Aerosile) die Viskosität des Polymerisationssystems verändern.

10 Desweiteren kann über die Polymerisationstemperatur Einfluß auf die Viskosität des Systems genommen werden.

Schließlich können auch die Initiatorkonzentration und die Kinetik der Polymerisationsreaktion einen Einfluß auf die Viskosität des Polymerisationssystems und damit den  
15 Sedimentationsgrad der Füllstoffe ausüben.

Die Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt kann wahlweise nach einem Gießverfahren oder durch Extrusion erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Polyacrylatplatten können damit  
20 beispielsweise dadurch erhalten werden, daß man mindestens eine Schicht mit höherem Füllstoffgehalt und eine Schicht mit geringerem Füllstoffgehalt auf geeignete Weise miteinander verbindet. Hierbei können die Schichten mit Klebstoff oder durch Verschmelzen verbunden werden. Diese  
25 Verfahren sind an sich bekannt.

Des weiteren ist es möglich, die erfindungsgemäße Poly(met)acrylatplatte dadurch zu erhalten, daß man die Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt und die Schicht mit höherem Füllstoffgehalt coextrudiert.

30 Coextrusionsverfahren sind in der Fachwelt weithin bekannt.

Hierbei müssen jedoch die Formmassen an sich bekannte Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich ihrer Rheologie, aufweisen. Dementsprechend ist sowohl die Molmasse der Polymere als auch die Menge und Art des einsetzbaren Füllstoffs begrenzt. Auch sind Extrusionsverfahren bislang sinnvoll nur bei unvernetzten Polymeren anwendbar. Vorteilhaft an diesem Verfahren ist jedoch seine Wirtschaftlichkeit.

- Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der
- 10 erfindungsgemäßen Platten zeichnet sich dadurch aus, daß man die Schicht mit niedrigem Füllstoffgehalt auf die Schicht mit hohem Füllstoffgehalt oder die Schicht mit hohem Füllstoffgehalt auf die Schicht mit niedrigem Füllstoffgehalt polymerisiert.
- 15 Diese Polymerisation kann beispielsweise mit Hilfe des sogenannten Kammerverfahrens durchgeführt werden, wobei eine Poly(meth)acrylatschicht als Begrenzungsplatte der Kammer dient und die zweite Schicht durch Gießen und anschließende Substanzpolymerisation auf der ersten Schicht
- 20 erhalten wird. Insofern ist es als besonders zweckmäßig anzusehen, daß man als Schicht mit höherem Füllstoffgehalt eine Platte einsetzt, die man im Kammerverfahren auf eine untere Formglasplattenseite der Kammer auflegt, wonach man zum Erhalt einer Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt
- 25 ein (Meth)acrylatssystem in die Kammer auf die eingelegte Platte mit höherem Füllstoffgehalt gießt und im Kammerverfahren aufpolymerisiert.

Gießverfahren, wie beispielsweise das Kammerverfahren oder der Rosteroprozeß zeichnen sich dadurch aus, daß ein

30 (Meth)acrylat-System in eine Form gegossen und anschließend polymerisiert wird.

Aus der erfindungsgemäßen Poly(meth)acrylatplatte können Sanitärartikel durch an sich bekannte Umformverfahren erhalten werden. Hierzu gehören unter anderem Ziehen,

Streckformen, Strecken, Ziehformen, Tiefziehen, Vakuumformen, Pultrusion. Hierbei sind Verfahren bevorzugt, bei denen die Platte über den elastoplastischen Zustand geformt wird. Besonders gut geeignet ist beispielsweise die

5 Warmformtechnik, auch Tiefziehen, genannt.

Hierbei wird die Poly(meth)acrylatplatte am Formrand fest eingespannt, wonach man das Formteil aus dem erwärmten, freien Zuschnitt heraus durch Umformkräfte in eine gewünschte Form bringt. Als Umformkräfte kommen unter

10 anderem Vakuum, Druckluft oder mechanische Kräfte, z.B. Vorstreckstempel oder Niederhalter, in Betracht, die einzeln oder in Kombination verwendet werden können. Bei dem Formprozeß nimmt die Wanddicke der Polyacrylatplatte ab.

15 Die Polyacrylatplatte wird hierbei vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich von 140 bis 210°C, besonders bevorzugt 170 bis 190°C erwärmt.

Dementsprechend weisen die Formvorrichtungen neben dem Formwerkzeug gewöhnlich auch ein Heizvorrichtung auf,

20 welche die Platte beispielsweise durch Infrarotstrahlen, Luft oder durch Kontakt aufwärmt, wobei die Erwärmung durch Infrarot bevorzugt ist, da diese Methode die Platte gleichmäßig erhitzt.

Anschließend wird die erwärmte Platte in das Formwerkzeug

25 gezogen. Dies erfolgt mit Hilfe der oben genannten Umformkräfte, wobei in den allermeisten Ausführungsformen von Warmformvorrichtungen der Bereich zwischen Platte und Form durch Vakuum entlüftet wird.

Unterschieden wird des weiteren zwischen dem Positiv- und

30 dem Negativ-Formverfahren. Bei dem Positiv-Verfahren wird die Innenseite des Formkörpers exakt abgebildet, da diese Kontakt mit dem Formwerkzeug hat.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des

Sanitärartikels ist es daher bevorzugt, daß die Schicht mit dem höheren Füllstoffgehalt auf dem Formwerkzeug anliegt, wobei die Formgebung nach dem Positiv-Verfahren erfolgt.

Diese Formgebungstechnik ist an sich bekannt, wobei der  
5 Fachmann wertvolle Hinweise beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition auf CD-ROM, Ausgabe 1998, Stichwort „Plastics Processing“ oder in Kunststoff-Maschinen-Führer, Johannaber, 3. Ausgabe, Hanser-Verlag, 1992, Seiten 618 ff. findet.

10

Beispiele:

1. Herstellung einer beispielhaften Schicht mit höherem Gehalt an verstärkenden Füllstoffen (Beispiel 1)

#### 1.1. Formenbau

15       Zwei Sekuritglasplatten werden als Form verwendet.  
Zwischen den Formglasplatten wird eine Dichtschnur aus PVC gelegt. Die Glasplatten werden anschließend mit Hilfe von Klammern an drei Seiten fixiert. Die Breite der Kammer läßt sich durch verschiedene Dicken  
20 der Dichtungsschnur variieren. Im Beispielfall betrug die lichte Dicke der Kammer etwa 5 mm. Die vierte Seite wird nach erfolgter Befüllung verschlossen. Das so verschlossene Plattensystem wird waagrecht gelagert und in ein Wasserbad plaziert.

## 1.2. Poly(meth)acrylatsystem für die Befüllung der Form

## 1.1

Nr.	Gewichts- teile	Substanz	Gruppe	Gewichts- % oder Teile (T.)
7)	0,08	Vernetzer <sup>2*</sup>	A)	0,18 % A)
6)	0,30	Dimeres $\alpha$ -Methylstyrol	A)	0,67 % A)
1)	49,205	Vorpolymerisat <sup>3*</sup> entspricht etwa 44,285 T. A) und 4,9205 T. B)	A) B)	99,15 % A)  0,02 T. B) auf 1 T. A)
10)	0,025	Azovaleronitril	C)	
5)	0,3	Soja Lecithin <sup>5*</sup>	D)	
4)	1,5	Farbpaste <sup>6*</sup>	E)	
8)	0,05	©Tinuvin 770 <sup>7*</sup>	E)	
9)	0,04	©Aerosol OT <sup>4*</sup>	E)	
3)	48,5	BC-Micro <sup>1*</sup>	F)	1 T. F) auf 1 T. $\Sigma$ A)- E)

1\* Special Extender BC-Micro der Firma Naintsch, A-8045 Graz-Andritz, Austria, ist eine Verwachsung von weißem Talk mit reinem Dolomit und besteht gemäß chemischer Analyse aus 12 % SiO<sub>2</sub>, 22 % MgO, 24 % CaO und weist einen Glühverlust bei 1h und 1050 °C von 40 % auf. Der Dolomitgehalt

(Leco) beträgt 85 %. Bei einer Siebanalyse nach DIN 66165 ist der Rückstand 2,0 % auf 20 µm.

- 2\* Vernetzer steht für Triethylenglykoldimethacrylat (TEDMA).
- 5 3\* Vorpolymerisat ist ein auf MMA beruhender Sirup, worin Methylmethacrylat in bekannter Weise bis zu einem Umsatz von etwa 10 % (90 Gewichts % Restmonomer) vorpolymerisiert wurde. Die Viskosität des Vorpolymerisats betrug etwa
- 10 450 cp.
- 4\* <sup>®</sup>Aerosol OT ist ein Dioctylnatriumsulfosuccinat der Firma Cyanamid und wird als Trennmittel/Entformungsmittel verwendet.
- 15 5\* Soja Lecithin ist ein Produkt der Firma Stern Lecithin und Soja GmbH und wird als Benetzungsmittel für die eingesetzten Füllstoffe verwendet.
- 20 6\* Farbpaste ist eine Bezeichnung für eine Mischung im wesentlichen aus Titandioxid, Buntpigmenten und Dioctylphtalat (DOP). Die Mischung wird zur Einfärbung erfindungsgemäßer Platten verwendet.
- 7\* <sup>®</sup>Tinuvin 770 ist Lichtstabilisator der Firma Ciba - Spezialitätenchemie GmbH und gehört zur Gruppe der HALS Produkte.

### 25 1.3. Befüllung und Polymerisation in der Kammer

Die benötigten Füll- und Zusatzstoffe werden in ca. ein Drittel des benötigten Vorpolymerisats (1) eindispersiert. Hierbei wird zuerst ein Dispergierhilfsmittel und anschließend die benötigten

30 Zusatzstoffe wie z. B. Regler, Vernetzer, Thermostabilisatoren, etc., sowie verstärkende

Füllstoffe in den angegebenen Mengen zudosiert  
(7,6,5,8,2).

5 Diese Lösung wird in einem kühl- und evakuierbaren  
Rührbehälter mindestens 30 min. dispergiert. Die  
Lösungstemperatur soll dabei 50°C nicht  
überschreiten. Nach der Dispergierung wird der Ansatz  
auf Raumtemperatur abgekühlt, mit der restlichen  
Menge Vorpolymerisat verdünnt und anschließend wird  
der Initiator 10) in die Lösung eingerührt. Diese  
10 Lösung wird abschließend noch 30 min. unter Vakuum  
homogenisiert. Der beschriebene Ansatz wird in die  
Form gegossen; die befüllte Form wird horizontal in  
ein Wasserbad bei 62 °C gelagert, der Inhalt wird  
polymersiert. Bei der Hauptpolymerisation werden ca.  
15 90 % Umsatz erreicht. Die Nachpolymerisation der  
Platten erfolgt in einem Temperofen bei 120 °C. Nach  
Abkühlen der Platten wird die obere Glasplatte der  
Kammer entfernt und das Halbzeug (Poly(meth)acrylat-  
Platte) entnommen.

20 2. Herstellung einer beispielhaften Schicht mit niedrigerem  
Gehalt an verstärkenden Füllstoffen (Beispiel 2)

### 2.1. Formenbau

wie bei 1.1. mit dem Unterschied, daß die lichte  
Dicke der Kammer etwa 3,2 mm betrug.

## 2.2. Poly(meth)acrylatsystem für die Befüllung der Form

## 2.1

Nr.	Gewichts- teile	Substanz	Gruppe	Gewichts- % oder Teile (T.)
7)	0,08	Vernetzer <sup>2*</sup>	A)	0,091 % A)
6)	0,25	Dimeres $\alpha$ -Methylstyrol	A)	0,285 % A)
1)	97,035	Vorpolymerisat <sup>3*</sup> entspricht etwa 87,3315 T. A) und 9,7035 T. B)	A) B)	99,624 % A)  0,02 T. B) auf 1 T. A)
10)	0,045	Azovaleronitril	C)	
4)	2,5	Farbpaste <sup>6*</sup>	E)	
8)	0,05	@Tinuvin 770 <sup>7*</sup>	E)	
9)	0,04	@Aerosol OT <sup>4*</sup>	E)	

## 2.3. Befüllung und Polymerisation in der Kammer

- 5 Die benötigten Zusatzstoffe (3-9) werden in den angegebenen Mengen im Vorpolymerisat (1) eindispersiert und 30 min unter Vakuum homogenisiert.

- Der beschriebene Ansatz wird in die Form gegossen;  
die befüllte Form wird horizontal in ein Wasserbad  
10 bei 62 °C gelagert, der Inhalt wird polymersiert. Bei der Hauptpolymerisation werden ca. 90 % Umsatz erreicht. Die Nachpolymerisation der Platten erfolgt in einem Temeperofen bei 120 °C. Nach Abkühlen der



Platten wird die obere Glasplatte der Kammer entfernt und das Halbzeug (Poly(meth)acrylat-Platte) entnommen.

3. Herstellung einer beispielhaften selbstverstärkten  
5 Poly(meth)acrylatplatte

3.1. Herstellung durch Aufpolymerisieren des Ansatzes aus  
Beispiel 2 auf die Platte aus Beispiel 1

10 Eine unter Beispiel 1 beschriebene Verstärkungsplatte wird beim Formenbau auf eine untere Formglasplattenseite aufgelegt.

Auf die Verstärkungsplatte wird im Anschluß ein unter  
2.1. beschriebener Ansatz aufgegossen. Die  
aufzugießende Menge ist hierbei von der gewünschten  
Schichtdicke der Schicht mit niedrigerem  
15 Füllstoffgehalt abhängig. Es werden vorzugsweise  
Schichten von 1 bis 5 mm aufpolymerisiert. Im  
Beispielfall 3.1 betrug die Dicke der  
aufpolymerisierten Schicht 3,2 mm. Die Haupt- und  
Nachpolymerisation erfolgt wie unter 1 hierin oben  
20 beschrieben.

3.2. Herstellung durch Aufpolymerisieren des Ansatzes aus  
Beispiel 1 auf die Platte aus Beispiel 2

25 Eine unter Beispiel 2 beschriebene Platte wird beim Formenbau auf eine Formglasseite aufgelegt. Der weitere Formenbau erfolgt wie bei 1. beschrieben.

Auf die Verstärkungsplatte wird im Anschluß ein unter  
1.1. beschriebener Ansatz aufgegossen. Im  
Beispielfall 3.2 betrug die Dicke der  
aufpolymerisierten Schicht 5 mm. Die Haupt- und  
30 Nachpolymerisation erfolgt wie unter 1 hierin oben  
beschrieben.

3.3. Herstellung durch Laminieren einer Platte aus  
Beispiel 1 mit einer Platte aus Beispiel 2

5 Eine unter Beispiel 2 beschriebene Platte wird mit  
einer unter 1 beschriebenen Platte im Vakuumverfahren  
oder im Prepregverfahren laminiert.

10 Im ersten Fall wirkt durch Erzeugung eines Vakuums  
auf das gesamte Bauteil (Sandwich aus Platte gemäß 1  
und 2 sowie gegebenenfalls ein Haftvermittler) ein  
gleichmäßiger Unterdruck. Eingeschlossene Luft und  
überschüssiges Klebeharz werden dem zu laminierenden  
Teil entzogen, wodurch ein erstklassiger Verbund der  
beiden Platten erreicht wird.

15 Bei der Prepregverarbeitung erfolgt die Laminierung  
im Autoklav oder unter einer Presse unter Wärme und  
Druckzufuhr.

3.4. Bestimmung der Reißdehnungen der Platten aus Beispiel  
1 und 2 sowie des Laminats aus Beispiel 3.3.

Die Reißdehnungen wurden gemäß den hierin angegebenen  
Normen bestimmt.

20 Die Schicht mit höherem Füllstoffgehalt (Platte aus  
Beispiel 1) wies eine Reißdehnung von 144 % auf.

Die Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt (Platte  
aus Beispiel 2) wies eine Reißdehnung von 950 % auf.

25 Das Laminat aus Platte gemäß Bsp.1 und Platte gemäß  
Bsp. 2 wies eine Reißdehnung von 333 % auf.

4. Hochleistungsverformung der Halbzeug-Platte gemäß 3.1

4.1. Das Halbzeug aus 3.1. hat eine Dicke von etwa 8,2 mm.  
Ein etwa 0,9 x 0,9 m großes Halbzeug wird zu einer  
Duschtasse tiefgezogen. Dies geschieht  
30 folgendermaßen: Die zu verformende Platte wird in

einem Metallrahmen fixiert. An der Ober- und Unterseite wird die Platte mit Infrarotstrahlern erwärmt, bis eine Oberflächentemperatur von ca. ,  
190 °C erreicht ist. Anschließend werden die  
5 Infrarotstrahler entfernt und eine Form wird an die Unterseite der Platte herangeführt, so daß diese luftdicht mit der Platte abschließt. Mit Vakuum wird die erwärmte Platte in die Form gezogen. Nach dem Abkühlen kann der verformte Körper entnommen werden.

10

Die Duschtasse gemäß Beispiel erfüllte die Anforderungen der einschlägigen Normen. Insbesondere wurden folgende Untersuchungen beispielhaft an der Duschtasse gemäß Beispiel durchgeführt und bestanden:

- 15 1) Chemikalienbeständigkeit nach EN 249;  
2) Beständigkeit gegen Temperaturwechsel gemäß EN 249;  
3) Beständigkeit gegen Stoßbeanspruchung gemäß EN 249;  
4) Durchbiegung gemäß EN 249 (verlangt: 2 mm) vorhanden 2 bis 4 mm.

## Patentansprüche

1. Selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platte aus Poly(meth)acrylat, insbesondere zur Herstellung von Sanitärartikeln wie Badewannen und Duschtassen im Tiefziehverfahren, aufweisend mindestens zwei Schichten, die sich in ihrem Füllstoffgehalt unterscheiden, wobei der Füllstoffgehalt den prozentualen Anteil des Gewichts der verstärkend wirkenden Füllstoffe am Gesamtgewicht der jeweiligen Schicht angibt, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Reißdehnung der Schicht mit höherem Füllstoffgehalt zu Reißdehnung der Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt kleiner ist als 1,5, wobei die Reißdehnung für die jeweilige Schicht nach DIN EN ISO 527-2 bestimmt wird.
2. Selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Reißdehnung der Schicht mit höherem Füllstoffgehalt zu Reißdehnung der Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt im Bereich von 0,8 bis 0,1, insbesondere im Bereich von 0,6 bis 0,1 liegt, wobei die Reißdehnung für die jeweilige Schicht nach nach DIN EN ISO 527-2 bestimmt wird.
3. Selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platte gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt frei von verstärkenden Füllstoffen ist.
4. Selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platte gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Füllstoffgehalt der Schicht mit höherem Füllstoffgehalt zu Füllstoffgehalt der Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt größer ist als 2,

zweckmäßig größer ist als 4, insbesondere größer ist als 16.

5. Selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platte gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als verstärkend wirkende Füllstoffe ein oder mehrere Füllstoffe aus der Gruppe eingesetzt werden, die Talk, Dolomit, Glimmer, Quarz, natürliche Verwachsungen von Talk und Dolomit, Chlorit, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Tone, Siliciumdioxid, Silikate, Carbonate, Phosphate, Sulfate, Sulfide, Metalloxide, Glasmehl, Glaskugeln, Keramik, Kaolin, Porzellan, Cristobalit, Feldspalt, Kreide, Kohlenstoff und/oder mit inertem Gas gefüllte hohle Mikropartikel umfaßt.
6. Selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platte gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die verstärkend wirkenden Füllstoffe eine kugelartige, sphärische und/oder plättchenartige Form aufweisen.
7. Selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platte gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße des verstärkenden Füllstoffs im Bereich von 0,01 bis 80  $\mu\text{m}$ , insbesondere im Bereich von 0,05 bis 30  $\mu\text{m}$ , liegt.
8. Selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platte gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Platte zwei Schichten mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt umfaßt, deren Dicke jeweils im Bereich von 0,5 bis 10 mm, insbesondere im Bereich von 1,5 bis 7 mm liegt.

9. Selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platte gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt im Bereich von 2 bis 4 mm, insbesondere im Bereich von 2,5 bis 3,5 mm liegt, während die Dicke der Schicht mit höherem Füllstoffgehalt im Bereich von 3 bis 8 mm, vorzugsweise 4 bis 6 mm, liegt.
10. Selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platte gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt durch die Polymerisation eines (Meth)acrylat-Systems erhältlich ist, welches enthält:
- |    |  |           |         |
|----|--|-----------|---------|
| 15 | A) a) (Meth)acrylat                              | 30 - 100  | Gew.-%  |
|    | a1) Methyl(meth)acrylat                          | 0 - 99,99 | Gew.-%  |
|    | a2) C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> (Meth)acrylat | 0 - 99,99 | Gew.-%  |
|    | a3) ≥ C <sub>5</sub> (Meth)acrylat               | 0 - 50    | Gew.-%  |
|    | a4) mehrwertige (Meth)acrylate                   | 0,01 - 50 | Gew.-%  |
| 20 | a5) Urethan(meth)acrylate                        | 0 - 50    | Gew.-%  |
|    | b) Comonomere                                    | 0 - 70    | Gew.-%  |
|    | b1) Vinylaromaten                                | 0 - 35    | Gew.-%  |
|    | b2) Vinylester                                   | 0 - 35    | Gew.-%, |
- wobei die Komponenten a1) bis a5) so ausgewählt sind, daß sie 30 bis 100 Gew.-% a) ergeben und die Komponenten b1) bis b2) so gewählt sind, daß sie 0 bis 70 Gew.-% b) ergeben, während a) und b) zusammen 100 Gewichtsprozent der Komponente A) ergeben,
- 30 B) auf 1 Gew.-Teil A) 0 - 12 Gew.-Teile eines in A) löslichen oder quellbaren (Pre)polymers

- C) Initiator in einer Menge ausreichend zur Härtung der Komponente A)
- D) gegebenenfalls Mittel zur Einstellung der Viskosität des Systems,
- 5 E) übliche Additive in einer Menge von bis zu 3 Gewichtsteilen auf 1 Gewichtsteil A)
- F) weniger als 0,25 Gew.-Teile verstärkend wirkende Füllstoffe auf 1 Gew.-Teil Bindemittel (Summe aus A) bis E)).
- 10 11. Selbstverstärkte, thermoplastisch formbare Platte gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht mit hohem Füllstoffgehalt durch die Polymerisation eines (Meth)acrylat-Systems erhältlich ist,
- 15 welches enthält:
- |       |  |      |         |         |
|-------|--|------|---------|---------|
| A) a) | (Meth)acrylat                                    | 50   | - 100   | Gew.-%  |
|       | a1) Methyl(meth)acrylat                          | 0    | - 99,99 | Gew.-%  |
|       | a2) C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> (Meth)acrylat | 0    | - 99,99 | Gew.-%  |
|       | a3) $\geq$ C <sub>5</sub> (Meth)acrylat          | 0    | - 50    | Gew.-%  |
| 20    | a4) mehrwertige (Meth)acrylate                   | 0,01 | - 50    | Gew.-%  |
|       | a5) Urethan(meth)acrylate                        | 0    | - 50    | Gew.-%  |
|       | b) Comonomere                                    | 0    | - 50    | Gew.-%  |
|       | b1) Vinylaromaten                                | 0    | - 50    | Gew.-%  |
|       | b2) Vinylester                                   | 0    | - 50    | Gew.-%, |
- 25 wobei die Komponenten a) und b) so gewählt sind, daß sie zusammen 100 Gewichtsprozent der polymerisierbaren Komponente A) ergeben,
- B) auf 1 Gew.-Teil A) 0 - 12 Gew.-Teile eines in A) löslichen oder quellbaren (Pre)polymers,

- C) Initiator in einer Menge ausreichend zur Härtung der Komponente A),
- D) gegebenenfalls Mittel zur Einstellung der Viskosität des Systems,
- 5 E) übliche Additive in einer Menge bis zu 3 Gewichtsteile auf 1 Gewichtsteil A)
- und
- F) 0,25 bis 4 Gew.-Teile verstärkend wirkende Füllstoffe auf 1 Gew.-Teil Bindemittel (Summe aus A)
- 10 bis E)).
12. Verfahren zur Herstellung einer selbstverstärkten, thermoplastisch formbaren Platte gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schicht mit niedrigerem
- 15 Füllstoffgehalt und die Schicht mit höherem Füllstoffgehalt coextrudiert.
13. Verfahren zur Herstellung einer selbstverstärkten, thermoplastisch formbaren Platte gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch
- 20 gekennzeichnet, daß man die Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt auf die Schicht mit höherem Füllstoffgehalt oder die Schicht mit höherem Füllstoffgehalt auf die Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt polymerisiert.



14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Schicht mit höherem Füllstoffgehalt eine Platte einsetzt, die man im Kammerverfahren auf eine untere Formglasplattenseite der Kammer auflegt, wonach man zum Erhalt einer Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt ein (Meth)acrylatsystem in die Kammer auf die eingelegte Platte mit höherem Füllstoffgehalt gießt und im Kammerverfahren aufpolymerisiert.
15. Verfahren zur Herstellung einer selbstverstärkten, thermoplastisch formbaren Platte gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine gegebenenfalls in einem Extrusionsverfahren erhaltene Schicht mit höherem Füllstoffgehalt und eine Schicht mit geringerem Füllstoffgehalt auf geeignete Weise miteinander verbindet.
16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schichten aufeinander kaschiert, vorzugsweise mittels eines geeigneten Klebstoffs.
17. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schicht mit niedrigerem Füllstoffgehalt und die Schicht mit höherem Füllstoffgehalt durch thermisches Verschmelzen miteinander verbindet.
18. Sanitärartikel, hergestellt aus einer selbstverstärkten, thermoplastisch formbaren Platte gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11.
19. Sanitärartikel gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Sanitärartikel eine Badewanne, Duschwanne oder Waschbecken ist.
20. Verfahren zur Herstellung eines Sanitärartikels gemäß Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß man

eine Platte gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 unter Verwendung von Wärme und Druck formt, vorzugsweise tiefzieht.